

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/10	M A S	7107-4 J		
	M B C	7107-4 J		
C 0 8 J 5/00		8517-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-19426	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成3年(1991) 1月19日	(72) 発明者	住谷 隆 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	伊達 雅志 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	田中 健治 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 吸水性ヒドロゲル成形物の製造法

(57) 【要約】

【構成】 アクリル酸の水酸化ナトリウムによる部分中和物などの重合性単量体 (a)、N,N-メチレンビスアクリルアミドなどの架橋剤 (b) およびアゾ化合物などの重合開始剤 (c) を含有した水性液を、平坦な層状で重合可能な重合装置に供給する第1工程、重合中の温度20～95℃、無攪拌条件下で定温重合する第2工程、得られる含水重合体を所望の形状に成形する第3工程からなる吸水性能の優れたヒドロゲル成形物の製造方法。

【効果】 常圧吸収量および加圧吸収量が高い、所望の形状のヒドロゲル成形物が容易に得られる。また、従来の粉末状吸水性樹脂のような、微粉末の飛散による作業環境の汚染や人体への吸入の問題がない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 親水性官能基を有する重合性単量体 (a)、架橋剤 (b) および重合開始剤 (c) を含有する水性液を、平坦な層状で重合可能な重合装置に供給する第1工程；

(II) 重合中の温度20～95℃および無攪拌の条件下で定温重合する第2工程；

(III) 得られる含水率が20～70重量%の含水重合体を、所望の形状に成形する第3工程；

からなることを特徴とする吸水性ヒドロゲル成形物の製造法。

【請求項2】 (a) の該水性液中の濃度が30～80重量%であり、(b) が (a) と共重合可能な架橋剤で、(b) の量が (a) に対して0.0001～5重量%である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 重合開始温度と重合中における最高到達温度との温度差が40℃以下となるように制御して定温重合する請求項1または2記載の製造法。

【請求項4】 含水重合体の含水率が40～60重量%である請求項1～3のいずれかに記載の製造法。

【請求項5】 含水重合体が0.5～50mm厚みの薄膜状あるいはシート状である請求項1～4のいずれかに記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた吸水能力を有するヒドロゲル成形物の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、生理用品、紙おむつ等の衛生材料や土壌保水剤などに吸水性樹脂が幅広く用いられているが、いずれも粒径0.01～5mm程度の粉粒状の形態で使用されている。このため、吸水性樹脂を適用するに当たっては特殊な散粒装置を必要としたり、散粒時の微粉末の飛散による作業環境の汚染や人体への吸入の問題があった。一方、ヒドロゲル成形物を得る方法として、アセトアセチル化した水溶性高分子の水溶液に水溶性高分子と反応性の基を2個以上有する架橋剤をあらかじめ混合し、しかる後に架橋反応を起こさせてヒドロゲル成形物を得る方法（特開昭62-112604号公報）や、アクリル酸塩系水溶性高分子の水溶液とこの水溶性高分子と反応性の基を2個以上有した架橋剤とをあらかじめ混合し、しかる後に架橋反応を起こさせてヒドロゲル成形物を得る方法（特開昭58-79006号公報）が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の方法では水溶性高分子の合成と、その後の架橋反応という2段階の反応を必要とすることから工程が煩雑である。また、ヒドロゲル成形物の吸水能力を高めるためには、できるだけ高分子量の水溶性高分子を使用するのが好ましいが、この場合、架橋剤と高分子量の水溶性高分子

子を均一に混合するためには水溶液濃度を低くしなければならない。その結果、得られるヒドロゲル成形物の含水率が大きくなり、吸水能力が小さくなるという問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、含水率が低く、成形が容易であり、且つ優れた吸水能力を有するヒドロゲル成形物の簡易な製造法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、(I) 親水性官能基を有する重合性単量体 (a)、架橋剤 (b) および重合開始剤 (c) を含有する水性液を、平坦な層状で重合可能な重合装置に供給する第1工程；(II) 重合中の温度20～95℃および無攪拌の条件下で定温重合する第2工程；(III) 得られる含水率が20～70重量%の含水重合体を、所望の形状に成形する第3工程；からなることを特徴とする吸水性ヒドロゲル成形物の製造法である。

【0005】 本発明において、該重合性単量体 (a) としては、例えば、分子内に少なくとも1個の酸基を有する重合性単量体および/またはその水溶性塩(1)；分子内に少なくとも1個の第3級アミノ基および/または第4級アンモニウム塩基を有する重合性単量体(2)；分子内に少なくとも1個の水酸基を有する重合性単量体(3)等が挙げられる。

【0006】 上記(1)のうち、分子内に少なくとも1個の酸基を有する重合性単量体としては、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体等が挙げられる。

【0007】 カルボン酸基を有する単量体の具体的な例としては、不飽和モノまたはポリカルボン酸〔(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など〕およびこれらの無水物〔無水マレイン酸など〕などが挙げられる。

【0008】 スルホン酸基を有する単量体の具体的な例としては、脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸〔ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など〕、(メタ)アクリルスルホン酸〔(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど〕、(メタ)アクリルアミドスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕などが挙げられる。

【0009】 また上記(1)のうち、分子内に少なくとも1種の酸基を有する重合性単量体の水溶性塩としては、例えば、上記に例示したカルボン酸基またはスルホン酸基を有する重合性単量体のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩）；アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウムなどの塩）；アンモニウム塩；並びにアミン類の塩（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩

など)が挙げられる。

【0010】分子内に少なくとも1個の第3級アミノ基および/または第4級アンモニウム塩基を有する重合性単量体(2)としては、例えば(メタ)アクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物〔(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルメチルアンモニウムクロライド、

10

(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムサルフェートなど〕；ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物〔(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなど〕；ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物〔トリメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物または臭化物、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など〕；ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物〔トリメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など〕；N-アルキルビニルピリジニウムハライド〔N-メチル-2-ビニルピリジニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライドなど〕、トリアルキルアリルアンモニウムハライド〔例えばトリメチルアリルアンモニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、トリエチルアリルアンモニウムクロライドなど〕；並びにビニルピロリドンが挙げられる。

30

40

【0011】分子内に少なくとも1個の水酸基を有する重合性単量体(3)としては、例えばヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0012】これらの重合性単量体(1)、(2)および/または(3)は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。更に、必要により、吸水性能を損なわない割合でその他の重合性単量体を共重合してもよい。

【0013】重合性単量体(a)のうちで好ましいものは、(1)であり、特に好ましいものは、分子内に少なくとも1個のカルボン酸基を有する重合性単量体とそのナトリウム塩あるいはカリウム塩の併用である。

【0014】重合性単量体(a)として(1)を用いた場合の、分子内に少なくとも1種の酸基を有する重合性単量体とその水溶性塩との割合は、酸基を有する重合性単量体に対し、水溶性塩は通常50~90モル%、好ましくは60~80モル%である。割合が50モル%未満の場合、得られる成形物の吸水性能が低下する。一方、割合が90モル%を越えると、得られる成形物のPHが高くなり、用途によっては人体の皮膚に対する安全性の点で問題となる。

【0015】この水溶性塩の割合の調整(中和)は、含水重合体製造の任意の段階で行うことができる。例えば、重合性単量体(a)の段階で中和する、あるいは重合後の段階で中和する等である。

【0016】本発明において、重合性単量体(a)の水溶性液中における濃度は、重合温度を本発明の範囲である20~95℃に制御した場合、重合濃度が高いほど分子量が増大することから、重量基準で30~80%が好ましく、更に好ましくは35~70%であり、特に好ましくは40~60%である。重合濃度が30%未満の場合、得られる含水重合体の分子量は小さく、その結果得られる成形物の吸水性能も低いものとなる。一方、重合濃度が80%を越えると、該水性液の状態が固形状に近くなり、均一な重合を行なうことが困難となる。更に、得られる含水重合体も堅くなり、成形性が悪くなる。

【0017】本発明において、架橋剤(b)としては、例えば、少なくとも2個のビニル基を有する化合物(4)、少なくとも1個のビニル基を有し、かつ重合性単量体(a)の官能基と反応しうる基を少なくとも1個有する化合物(5)、および(a)の官能基と反応しうる基を少なくとも2個有する化合物(6)が挙げられる。

【0018】化合物(4)の例としては下記のものが挙げられる。①ビス(メタ)アクリルアミド：N,N-アルキレンビス(メタ)アクリルアミド、例えばN,N-メチレンビスアクリルアミド。②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル：ポリオール類〔エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ソルビトールなど〕のジ-またはポリ-(メタ)アクリル酸エステル；不飽和ポリエステル〔上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる〕のジ-またはポリ-(メタ)アクリル酸エステルなど。③カルバミルエステル：ポリイソシアネート〔トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびイソシアネート基含有プレポリマー(上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる)など〕とヒドロキシエチル

50

(メタ) アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。④ジまたはポリビニル化合物：ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテルなど。⑤ポリオール類のジ-またはポリ-(メタ) アリルエーテル：ポリオール類〔アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオールなど〕のジ-またはポリ-(メタ) アリルエーテル、例えばポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびアリル化デンプン、アリル化セルロースなど。⑥ポリカルボン酸のジ-またはポリ-アリルエステル：ジアリルフタレート、ジアリルアジベートなど。⑦不飽和モノまたはポリカルボン酸とポリオールのモノ(メタ) アリルエーテルとのエステル：ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ) アクリル酸エステルなど。⑧ポリアリロキシアルカン類：テトラアリロキシエタンなど。

【0019】化合物(5)の例としては、(a)の官能基と反応性の基、例えば、官能基が酸基の場合、ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基(第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基など)等を少なくとも1個含有するエチレン性不飽和化合物；官能基が第3級アミノ基および/または第4級アンモニウム塩基の場合、ヒドロキシル基、エポキシ基、カルボン酸基などを少なくとも1個含有するエチレン性不飽和化合物；官能基が水酸基の場合、エポキシ基、カチオン性基、カルボン酸基などを少なくとも1個含有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。上記化合物の具体例としては、ヒドロキシル基含有不飽和化合物〔N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど〕；エポキシ基含有不飽和化合物〔グリシジル(メタ)アクリレートなど〕；カチオン性基含有不飽和化合物〔N, N, N-トリメチル-N-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-(メタ)アクリロイロキシエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなど〕およびカルボン酸基含有不飽和化合物〔アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸など〕などが挙げられる。

【0020】化合物(6)の例としては、(a)の官能基と反応性の基、例えば、官能基が酸基の場合、ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基(第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基など)、イソシアネート基などを少なくとも2個含有する化合物；官能基が第3級アミノ基および/または第4級アンモニウム塩基の場合、ヒドロキシル基、エポキシ基、カルボン酸基などを少なくとも2個含有する化合物；官能基が水酸基の場合、エポキシ基、カチオン性基、カルボン酸基、イソシアネート基などを少なくとも2個含有する化合物が挙げられる。これら化合物の具体例としては、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有する化合物〔エチレングリコールジ

リシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1, 3-ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エポクロルヒドリン型エポキシ樹脂など〕；分子内にヒドロキシル基を少なくとも2個有する化合物〔グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど〕；分子内にアミノ基を少なくとも2個有する化合物〔エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなど〕；分子内にカルボン酸基を少なくとも2個以上有する化合物〔マレイン酸、フタル酸など〕；分子内にイソシアネート基を少なくとも2個有する化合物〔2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど〕等を例示することができる。これらの化合物(6)は、重合前の(a)とあらかじめ反応させて使用してもよく、重合後に架橋反応を行わせてもよい。

【0021】架橋剤(b)の内では好ましいものは、(4)および(5)、特に(4)である。更に好ましいものは、N, N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラアリロキシエタン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの比較的水溶性の高い共重合性架橋剤である。

【0022】本発明において、架橋剤(b)の量は、重合性単量体(a)の自己架橋の程度により種々変化するが、重合性単量体(a)の重量に対して通常0.0001~5%、好ましくは0.001~2%、特に好ましくは0.01~1%である。(b)の量が5%を越えると得られる含水重合体のゲル強度が過大となりすぎて吸水性能が低下する。且つ、含水重合体が脆くなりすぎて成形性に劣る結果となる。一方、0.0001%未満の場合、得られる含水重合体が柔らかくなりすぎて、成形性が低下する。

【0023】本発明において、重合開始剤(c)としては、アゾ化合物〔アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ハイドロクロライドなど〕；無機過酸化物〔過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど〕；有機過酸化物〔過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイドなど〕；レドックス開始剤〔アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物などの酸化剤との組合せからなるもの〕等が挙げられる。これらの重合開始剤は2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、アゾ化合物、無機過酸化物および有機過酸化物などの熱分解型のラジカル重合開始剤であ

る。

【0024】重合開始剤(c)の量は、重合性単量体(a)の重量に基づいて通常0.0005~5%であり、好ましくは0.001~1%、特に好ましくは0.005~0.5%である。(c)の量が5%を越えると、得られた重合体の分子量が低下する。一方、0.0005%未満の場合、重合が開始しないか、開始するまでに非常に長時間を要して非効率的である。

【0025】本発明において、必要により該水性液にデンプンおよび/またはセルロースなどの多糖類を添加することができる。デンプンとしては、例えばジャガイモデンプン、トウモロコシデンプン、コメデンプンなどの天然デンプン；カルボキシメチル化デンプン、酸化デンプンなどの加工デンプンが挙げられる。セルロースとしては、例えばヒドロキシアルキルセルロース、有機酸エステルセルロース、アルキルエーテルセルロース、カルボキシアルキルセルロース等が挙げられる。これら多糖類の量は、重合性単量体(a)の重量に対し通常0~20%、好ましくは0~10%である。

【0026】本発明において該水性液は、(a)、(b)、(c)および必要により上記に例示した多糖類を水または水と水に可溶性有機溶剤〔メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等〕との混合溶媒、好ましくは水に溶解または分散することにより得られる。水に可溶性の有機溶剤を併用する場合の割合は通常水に対し50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

【0027】本発明において、重合を開始させる温度は、使用する重合開始剤(c)の分解温度によっても異なるが、通常0~70℃、好ましくは10~60℃、特に好ましくは20~50℃である。重合開始温度が0℃より低いと、上記に例示した熱分解型のラジカル重合開始剤を用いた場合、その分解速度が遅すぎて重合が開始しないか、あるいは重合が開始したとしても重合速度が極めて遅いという結果を招き効率的ではない。一方、重合開始温度が70℃を越えると、重合開始剤(c)の分解速度が増大して重合中の温度制御が難しくなるばかりでなく、重合時における単量体の停止速度定数が増加するため、分子量の低下および/または分子量分布の増大を招くので好ましくない。

【0028】本発明において、重合中の温度は通常20~95℃、好ましくは30~80℃、特に好ましくは40~70℃である。重合温度が20℃より低いと、重合速度が極めて遅くなる。したがってある程度の重合率を確保し、残存モノマー量を低減させるためには長時間の重合を必要とし効率的でない。一方、重合温度が95℃を越えると、重合開始剤(c)の分解速度が著しく増加するばかりでなく、重合時における重合性単量体(a)の停止速度定数が増加するため、分子量の低下および/または分子量分布の増大を招く。更に、重合開始剤(c)が短時間で分

解してしまう結果、得られる含水重合体中の残存モノマー量が多くなる。また、重合中に溶媒が蒸発する結果、含水重合体中の含水率が不均一となり好ましくない。また、重合率が70%未満、特に80%未満の段階では重合温度を20℃以上~70℃未満とし、重合率が70%以上の段階で70℃~95℃の温度に昇温して重合を完結させる方法とした場合は、重合時間の短縮が可能となり、且つ残存モノマーの少ない含水重合体を得られるため、より好ましい。重合率が70%未満の段階では、いまだ重合開始剤(c)が残存している場合が多いことから、この段階で70℃以上に昇温すると残存している重合開始剤(c)の急激な分解が起こり、分子量の低下を招くことがある。尚、重合率は、冷却操作により強制的に重合を停止させた後、未重合の単量体量を液体クロマトグラフィーなどで測定することにより求めることができる。ここで、重合完結とは必ずしも重合率100%を意味するものではなく、生成する重合体中に通常許容される範囲のモノマー(例えば1%以下)が残存していてもよい。

【0029】また、本発明における定温重合とは、一定温度で重合するという意味ではなく、ある特定の温度範囲に重合中の温度を制御する重合状態を表す。すなわち、重合開始温度と重合中における最高到達温度との温度差は、できる限り小さく制御して定温重合することが重要である。この温度差としては通常60℃以下、好ましくは40℃以下である。この温度差が60℃を越えると、重合温度が上記20~95℃の範囲であっても分子量分布が増大し、その結果、水可溶性成分量の増加と吸水性能の低下を招く。

【0030】本発明において重合は、必要により不活性気流雰囲気下で実施してもよい。不活性気流としては、窒素、ヘリウム、炭酸ガスなどが挙げられる。

【0031】本発明の重合に使用する重合装置としては、平坦な層状で重合可能であり、該水性液が接触する面の加熱または冷却を行うことにより、重合開始温度と重合中における最高到達温度との温度差を所定の範囲に制御して定温重合できるものであればとくに限定されるものではない。このような重合装置としては、例えば、①ベルトコンベアーの下部片面あるいは該水性液をベルトでサンドイッチしベルトコンベアーの上下の両面から、加熱および/または冷却が行えるベルトコンベアー型重合装置；②プレート面の片面あるいは両面から加熱および/または冷却が行える熱交換プレート式重合装置；③周壁の面から加熱および/または冷却が行える遠心薄膜型重合装置；④片面あるいは両面から加熱および/または冷却が行えるフィルタープレス型重合装置；並びに⑤該水性液が接触する面から加熱および/または冷却が行えるジャケットを備えた円筒型重合装置が挙げられる。これらのうち好ましい重合装置は、①および④である。更に好ましくは、両面から加熱および/または冷却が行える①および④の装置である。

【0032】本発明において、平坦な層状で重合させる際の水性液の厚みは通常0.1~100mm、好ましくは0.5~50mm、特に好ましくは1~30mmである。この層の厚みが100mmを越えると、該水性液が接触する面から加熱または冷却を行っても、接触面から離れている部分【例えば、重合物の一つの面から加熱冷却する場合はその反対側の部分、両面から加熱冷却する場合は厚さの中心部分など】の重合温度の制御が困難となる。その結果、生成する含水重合体の分子量の低下および／または分子量分布の増大を招く。

【0033】該水性液と接触する面から加熱または冷却を行うことにより重合中の温度を制御するにあたっては、該水性液と接触する面の反対側から加熱冷却用媒体で加熱または冷却するのが通常である。この加熱冷却用媒体としてはとくに限定はなく、例えば冷媒、冷水、温水、冷風、温風、水蒸気などが挙げられる。

【0034】該水性液と接触する面の材質としては、とくに限定されるものではないが、該水性液と加熱冷却媒体との熱移動を容易にするために、熱伝導性のよい材質が好ましい。

【0035】このような材質としては、ステンレス、鉄、銅、ニッケル合金、アルミニウム、真鍮、鉛、銀等の金属類、ガラス、必要により金属粉あるいは無機粉末等を含有したポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等の合成樹脂類などを例示できる。

【0036】また、該水性液と接触する面の材質として、金属類を用いた場合、重合後に該水性液と接触する面からの重合体の剥離を容易にする目的で、該材質の熱伝導性を大幅に損なわない程度において、付着防止効果のある公知の樹脂、例えばフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂等で該水性液と接触する面を皮膜またはコーティングしてもよい。

【0037】本発明において、該含水重合体は通常厚み0.1~100mm、好ましくは0.5~50mm、特に好ましくは1~30mmの薄膜状あるいはシート状の形状で得られる。この含水重合体を、乾燥することなく、所望の形状に成形することにより吸水性ヒドロゲル成形物が製造される。

【0038】本発明において、該含水重合体を成形する方法については特に限定はなく、例えば裁断、切断、打ち抜き、スライス、押し出し、エンボス、圧延、延伸などの通常の方法が挙げられる。

【0039】本発明の吸水性ヒドロゲル成形物は、必要により紙、不織布、布、水溶性あるいは非水溶性の合成樹脂フィルムなどで表面を被覆あるいはサンドイッチした形態とすることができる。これらの材料でヒドロゲル成形物を被覆あるいはサンドイッチするに当たっては、成形前の含水重合体の段階で行ってもよく、成形後に行ってもよい。

【0040】該成形物の形状については特に限定はな

く、所望の形状に成形することができる。例えば、フィルム状、テープ状、マット状、帯状、棒状、ひも状、平板状、波板状、リング状、ネット状、サイコロ状、球状、不定形状など、用途、目的に応じて種々選択することができる。大きさや長さ、幅についても特に限定はない。紙おむつに適用する場合を例示すると、シート状の含水重合体を、必要によりエンボスロールを通過させて0.5~2mm程度の厚さに圧延すると同時に細孔あるいはスリットを設けた後、パルプ等からなる紙おむつの吸収体と同じ形状あるいはそれよりも小さい形状に打ち抜き、更に必要によりティッシュペーパーなどで成形物の上下面をサンドイッチして、紙おむつ内に挿入すればよい。土壤保水剤として適用する場合には、ゲル裁断機などを使用して、一辺が1~5mm程度のサイコロ状に成形する方法が挙げられる。またバックング材として適用する場合には、所望の形状に打ち抜く方法が挙げられる。

【0041】本発明において、含水重合体の重合装置からの剥離を良くしたり、成形時および／または成形後のヒドロゲル成形物同士の付着を防ぐ目的で、必要により離型剤を添加してもよい。

【0042】この離型剤としては、無機粉末類【炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタンなど】、天然物由来の粉末類【小麦粉、米ぬか、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなど】、合成高分子または合成樹脂の粉末類【ポリビニルアルコール、ポリエステル、シリコン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなど】、アニオン性界面活性剤【ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウムなど】、非イオン性界面活性剤【ラウリルジメチルアミノオキシド、モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ノニルフェノールポリオキシエチレンなど】、カチオン性界面活性剤【塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウムなど】、両性活性剤【椰子油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなど】、高分子活性剤【カチオン化セルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウムなど】、公知のシリコン系およびフッ素系界面活性剤などを例示できる。これらの離型剤の内では好ましいものは、無機粉末類、アニオン性界面活性剤類および非イオン性界面活性剤である。

【0043】離型剤を添加するタイミングについては特



に限定はなく、通常、重合前の水性液中、含水重合体の成形前、成形と同時におよび／または成形後の任意の段階で添加できる。好ましくは含水重合体の成形前または成形と同時に段階である。

【0044】離型剤の添加方法としては、離型剤の形状が粉末状の場合には粉末状態あるいは水に分散または溶解した状態で添加できる。液状の場合は原液の状態あるいは水に分散または溶解した状態で添加することができる。

【0045】離型剤の添加量は、重合性単量体の組成、重合濃度、成形後のヒドロゲルの大きさ、成形機の種類などにより異なり、種々変化させることができる。例えば離型剤が粉末状の場合、通常ヒドロゲル中の固相分の重量に対して0～50%、好ましくは0.001～30%、更に好ましくは0.1～10%である。添加量が50%を越えると、多量の離型剤が製品中に含有されることになり、吸水性能が低下する。尚、粉末状の離型剤を用いた場合、ヒドロゲルの成形後の任意の段階で過剰の離型剤を分離、回収してもよい。離型剤が液状の場合の添加量は、重量基準で通常0～5%、好ましくは0.0001～3%である。

【0046】本発明のヒドロゲル成型物は、任意の段階で、防腐剤、防かび剤、殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤などを添加することができる。

【0047】また、重合時の除熱を容易にしたり、得られた成形物の吸水速度を向上させる目的で無機質フィラー【例えば、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、パーラート、パーミキュライト、シラスパルーンなど】、有機質フィラー【パルプ、合成繊維、セルロース粉末など】、合成樹脂の粉末あるいは発泡体類【尿素樹脂発泡体、発泡ポリスチレン、発泡ポリエチレンなど】等も必要により該水性液に添加することができる。

#### 【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。常圧吸収量および加圧吸収量は下記の方法により測定した。以下、特に定めない限り、%は重量%を示す。

#### (イ)常圧吸収量

250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグに含水重合体1gを入れ、生理食塩水(0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液)中に60分間浸漬した後、15分間水切りして増加重量を測定し、これを生理食塩水に対する常圧吸収量とした。生理食塩水に代えて脱イオン水を使用し、同様にして水に対する常圧吸収量を測定した。

#### (ロ)加圧吸収量

250メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ(内径30mm、高さ60mm)内に含水重合体(直径30mmの円形に圧延、成形した試料)0.2gを入れ、この上に20g/cm<sup>2</sup>の荷重となるように外径30mmの分銅を

乗せる。生理食塩水60mlの入ったシャーレ(直径:12cm)の中に重合体の入ったチューブをナイロン網側を下面にして浸し放置する。試料が生理食塩水を吸収して増加した重量を60分後に測定し、これを加圧吸収量とした。

#### 【0049】実施例1

温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコにアクリル酸360g、メチレンビスアクリルアミド0.05gおよび脱イオン水250gを入れて混合した。この混合物の温度を40℃以下に保ちながら、48%水酸化ナトリウム水溶液312gを徐々に添加してアクリル酸の75モル%を中和した。この溶液に0.05gのV-50(アゾ系重合開始剤;和光純薬工業製)を混合し、窒素ガスを導入して溶液中の溶存酸素量を1ppm以下まで低下させた後、窒素ガスを満たしたステンレス製トレイに10mmの深さまで注入し、酸素が入らないようにトレイ上部をポリエチレンのフィルムでシールした。このトレイを50℃の温水浴中に浸して重合を開始させた。重合中の温度を40～50℃に保持し、重合率が85%に達した段階で80℃に昇温し、約20分後に重合を完結させ、含水率48%のシート状の含水重合体[A]を得た。この含水重合体[A]を前述の方法で成形し、紙おむつに適用したところ、良好な吸水性と漏れ防止効果を示した。

#### 【0050】実施例2

温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコにアクリル酸300g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸862g、メチレンビスアクリルアミド0.05gおよび脱イオン水300gを入れて混合した。この混合物の温度を40℃以下に保ちながら、48%水酸化ナトリウム水溶液694gを徐々に添加して中和した。この溶液に0.05gのV-50を混合し、窒素ガスを導入して溶液中の溶存酸素量を1ppm以下まで低下させた後、窒素ガスを満たしたステンレス製トレイに8mmの深さまで注入し、酸素が入らないようにトレイ上部をポリエチレンのフィルムでシールした。このトレイを45℃の温水浴中に浸して重合を開始させた。重合中の温度を40～60℃に保持して重合し、含水率62%のシート状の含水重合体[B]を得た。この含水重合体[B]をスライスして幅20mmのテープ状に成形し、トンネル工事のセグメント用止水材に適用したところ、良好な止水効果を示した。

#### 【0051】実施例3

ジャケット付き中和槽に、アクリル酸7.2Kg、トリメチロールプロパントリアクリレート1gおよび水道水5kgを入れて混合した。この混合液に、液温度を40℃に保ちながら、48%水酸化ナトリウム水溶液6kgを徐々に滴下し、アクリル酸の75モル%を中和した。この溶液に、過硫酸カリウム0.5gを混合し、窒素ガスを導入して液中の溶存酸素量を1ppm以下とした。この溶液を、窒素気流雰囲気下で、ベルト面の加熱、冷却が行える移動式ベルト状重合機(スチールベルト式重合機)に厚みが8mmにな

13

るように供給し、50℃に加温して重合を開始させた。重合物の温度が55℃に上昇した時点でベルト面の加熱、冷却を行うことにより重合中の温度を50～60℃に維持して重合を継続し、重合率が87%に達した約45分後に75℃に温調した熟成槽に移し、約30分間保持して重合を完結させ、含水率48.5%のシート状の含水重合体[C]を得た。この含水重合体[C]を2mmの厚さに圧延し、更に12cm×20cmの大きさに切断してマット状に成形し、魚の切身の入ったトレイの中敷に適用したところ、良好なドリップ吸収性能を示した。

#### 【0052】実施例4

実施例-1で得られた含水重合体[A]1Kgに、離型剤として、プロパン EX-24（椰子油脂脂肪酸ジエタノールアミド；三洋化成工業製）の10%水溶液30gをスプレー添加しながら、ゲル裁断機を用いて、重合体を1～3mmの大きさのサイコロ状に裁断し、含水率46.6%のヒドロゲル成形物[D]を得た。この成形物[D]を土壤保水剤として適用したところ、良好な保水効果を示した。

#### 【0053】比較例1

温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコにアクリル酸360g、メチレンビスアクリルアミド0.05gおよび脱イオン水250gを入れて混合した。この混合物の温度を40℃以下に保ちながら、48%水酸化ナトリウム水溶液312gを徐々に添加してアクリル酸の75モル%を中和した。この溶液に0.05gのV-50を混合し、窒素ガスを導入して溶液中の溶存酸素量を1ppm以下まで低下させた後、窒素ガスを満たしたステンレス製トレイに10mmの深さまで注入し、酸素が入らないようにトレイ上部をポリエチレンのフィルムでシールした。このトレイを50℃に加温し、断熱重合したところ、急激な発熱とともに重合が進行し、約15分後に含水率19%の重合体[E]を得た。この時、重合中の最高到達温度は約150℃に達した。

【0054】実施例-1、2、3および比較例-1で得られた含水重合体およびヒドロゲル成形物の常圧吸収量と加圧吸収量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0055】

#### 【表1】

14

重合体	常圧吸収量 (g/g)		加圧吸収量 (g/g)
	水	生理食塩水	
[A]	470	55	30
[B]	420	50	28
[C]	450	58	32
[E]	280	44	12

#### 【0056】

【発明の効果】本発明の方法は次のような効果を奏する。①本発明の方法では、外部からの加熱冷却により重合中の温度をある一定範囲に制御して定温重合していることから、重合体の分子量が大きく、かつ分子量分布がシャープとなる。従って、得られた含水重合体およびこの成形物は、優れた吸収特性を有し、且つ水可溶性成分量が少ない。これに対し、従来のアクリル酸アルカリ金属塩とアクリル酸を架橋剤の存在下、本発明と同様の30%以上の高濃度で断熱重合して製造した重合体は、分子量が大きくなりやすく、かつ分子量分布をシャープにすることが困難であった。したがって吸水性能が劣り、水可溶性成分量も多かった。本発明の方法はこれらの問題点を大幅に改善するものである。②本発明の方法により得られる含水重合体およびヒドロゲル成形物は次のような特性を有する。

(イ) 常圧吸収量および加圧吸収量が高い。

(ロ) 水可溶性成分量および残存モノマー量が少ない。

(ハ) 得られる含水重合体およびヒドロゲル成形物は、適度な柔軟性と弾力性を有している。

(ニ) 含水重合体が薄膜状あるいはシート状であることから、形状、大きさ等に制約を受けず、容易に所望の形状に成形が可能である。

(ホ) ヒドロゲル成形物であることから、粉末状の吸水性樹脂と異なり、適用に当たっては特殊な散粒装置を必要としない。更に、散粒時の微粉末の飛散による作業環境の汚染や人体への吸入の問題がない。上記効果を奏することから、本発明の方法により得られる吸水性ヒドロゲル成形物は吸収性当材、衛生材料（子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッドなど）などの人体に接する用途；鮮度保持材、保冷材、ドリップ吸収材などの食品類と接する用途；油中の水の分離剤、その他の脱水または乾燥剤；植物や土壌などの保水剤；ヘドロなどの凝固剤；結露防止剤；土木建築用の止水材やパッキング材など、各種産業用途に有用である。